

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-281357

[ST.10/C]:

[JP 2002-281357]

出 願 人

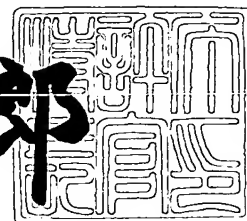
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 4月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3027905

【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ-0186

【提出日】 平成14年 9月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小野 三千夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9907443

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

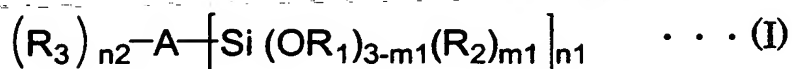
【発明の名称】 有機－無機ハイブリッド材料、有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料及び燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルコキシシリル基、メソゲン基及び重合により炭素－炭素結合又は炭素－酸素結合を形成しうる置換基を有する有機ケイ素化合物を前駆体とし、前記前駆体を三次元架橋してなることを特徴とする有機－無機ハイブリッド材料。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の有機－無機ハイブリッド材料において、下記一般式（I）で表される有機ケイ素化合物を前駆体とし、前記前駆体のゾル－ゲル反応による Si-O-Si 結合の形成と、前記置換基の重合反応による炭素－炭素結合又は炭素－酸素結合の形成により得られることを特徴とする有機－無機ハイブリッド材料。

【化 1】



（一般式（I）中、A はメソゲン基を含む有機原子団を表し、 R_1 はアルキル基を表し、 R_2 はアルキル基、アリアル基又はヘテロ環基を表し、 R_3 は重合により炭素－炭素結合又は炭素－酸素結合を形成しうる置換基を表し、 $m1$ は 0 ～ 2 の整数を表し、 $n1$ は 1 ～ 10 の整数を表し、 $n2$ は 1 ～ 5 の整数を表す。3 - $m1$ 又は $m1$ が 2 以上のとき R_1 又は R_2 はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $n2$ が 2 以上のとき R_3 は同一でも異なってもよい。）

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の有機－無機ハイブリッド材料に、プロトン伝導性付与剤としてプロトン源が保持されていることを特徴とする有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料において、前記プロトン源がリン化合物、有機スルホン酸類及びパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーの少なくとも一種であることを特徴とする有機－無機

ハイブリッド型プロトン伝導材料。

【請求項5】 請求項3又は4に記載の有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料を用いることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学異方性材料として利用される有機－無機ハイブリッド材料、エネルギーデバイスや電気化学センサーに利用されるプロトン伝導材料及び燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、固体高分子型燃料電池は地球環境にやさしいクリーンな発電装置として、家庭用電源、車載用電源等への実用化が期待されている。これらの固体高分子型燃料電池では、水素と酸素を燃料として使用するものが主流となっている。また、最近では燃料として水素の代わりにメタノールを用いる直接メタノール型燃料電池（DMFC）が提案され、リチウム2次電池に代わる携帯機器用高容量電池として期待され、活発に研究されている。

【0003】

固体高分子型燃料電池用電解質膜（プロトン伝導膜）の重要な機能は、正極触媒電極に供給される燃料（水素、メタノール水溶液等）と負極に供給される酸化剤ガス（酸素等）を物理的に絶縁すること、正極と負極を電氣的に絶縁すること、及び正極上で生じるプロトンを負極に伝達することである。これらの機能を満たすためには、ある程度の機械的強度と高いプロトン伝導性が要求される。

【0004】

固体高分子型燃料電池用電解質膜には、一般的にナフィオン（登録商標）に代表されるスルホン酸基含有パーフルオロカーボン重合体が用いられている。これらの電解質膜はイオン伝導度に優れ、機械的強度も比較的高いものであるが、以下のような改善すべき点がある。すなわち、これらの電解質膜では膜に含まれる水とスルホン酸基により生成したクラスターチャンネルの中で水を介してプロト

ンが伝導するため、イオン伝導度が電池使用環境の湿度による膜含水率に大きく依存する。固体高分子燃料電池は、COによる触媒電極の被毒低減と触媒電極の高活性化の観点から、100～150℃の温度領域で作動させるのが好ましいとされる。しかし、このような中温度領域では電解質膜の含水率の低下とともにイオン伝導度が低下するため、期待した電池特性が得られないことが問題となっている。また、電解質膜の軟化点が120℃付近にあり、この温度域で作動させた場合には電解質膜の機械的強度も問題となる。一方、これらの電解質膜をDMFCに用いた場合には以下のような問題が生じる。すなわち、本質的に含水し易いこれらの膜は、燃料のメタノールに対するバリア性が低いため、正極に供給したメタノールが電解質膜を透過し負極に到達してしまう。これが原因となり電池出力が低下する、いわゆるメタノールクロスオーバー現象が大きな問題となっており、DMFC実用化のための解決すべき重要な課題の一つとなっている。

【 0 0 0 5 】

このような状況下、ナフィオンに代わるプロトン伝導膜を開発する機運が高まり、幾つかの有望な電解質材料が提案されている。例えば、無機プロトン伝導材料としては、「ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) B」, 1999年, 第103巻, p.9468、「フィジカル・レビュー (Physical Review) B」, 1997年 第55巻, p.12108、特開2000-272932号公報、特開2000-256007号公報、特開2000-357524号公報、特開2001-93543号公報等に記載のプロトン伝導性ガラスが知られている。これらは、テトラアルコキシシランを酸の存在下、ゾル-ゲル法により重合して得られるものであり、高温域での湿度依存性が小さいことが知られている。しかし、柔軟性が無く、極めて脆い材料であるため、大きな面積の膜を作製するのが困難であり、燃料電池用電解質としては適当でない。

【 0 0 0 6 】

そこで、無機材料の特性を活かしながら製膜を容易にするための方策として、一つには高分子材料と複合したナノコンポジット材料が提案されている。例えば、スルホン酸基を側鎖に持つ高分子化合物、ケイ素酸化物及びプロトン酸との複合化によりプロトン伝導膜を作製する方法等が開示されている（例えば、特許文

献 1 ～ 3 参照。)。他には有機ケイ素化合物を前駆体とし、プロトン酸存在下のゾル-ゲル反応により生成する有機-無機ナノハイブリッド型のプロトン伝導材料が提案されている（例えば、特許文献 4 及び非特許文献 1 ～ 2 参照。）。これらの有機-無機コンポジット及びハイブリッド型プロトン伝導材料は、ケイ酸とプロトン酸からなりプロトン伝導部位である無機成分と材料に柔軟性を付与する有機成分とにより構成されるが、膜のプロトン伝導度を高めるために無機成分を増やすと膜の機械的強度が低下し、膜の柔軟性を得るために有機成分を増やすとプロトン伝導度が低下するため、2つの特性を同時に満足する材料を得ることが困難である。また、DMFC用途として重要な特性であるメタノール透過性に関しては、十分な記載がない。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開平10-69817号公報（第 4 - 7 頁）

【特許文献 2】

特開平11-203936号公報（第 6 - 10 頁）

【特許文献 3】

特開2001-307752号公報（第 6 - 7 頁）

【特許文献 4】

特許第3103888号公報（第 4 - 7 頁）

【非特許文献 1】

「エレクトロキミカ アクタ (Electrochimica Acta)」, 1998年, 第 43巻, 第10-11号, p.1301

【非特許文献 2】

「工業材料」, 日刊工業新聞社, 2002年, 第50巻, p.39

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第一の目的は新規な有機-無機ハイブリッド材料を提供することであり、第二の目的は、DMFC用として好適なメタノール透過性の低いプロトン伝導膜及びそれを用いた燃料電池を提供することである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、ゾルーゲル反応の前駆体となる有機ケイ素化合物にメソゲン基を導入し、配向性を付与することにより、プロトン伝導経路となるケイ酸-プロトン酸を含有する無機成分が膜面を横切る方向で形成された有機-無機ナノハイブリッド材料を構築できることを発見し、本発明に想到した。

【 0 0 1 0 】

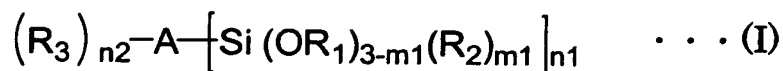
すなわち、本発明の有機-無機ハイブリッド材料は、アルコキシシリル基、メソゲン基及び重合により炭素-炭素結合又は炭素-酸素結合を形成しうる置換基を有する有機ケイ素化合物を前駆体とし、前記前駆体を三次元架橋してなることを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

前駆体は、下記一般式(I)で表される化合物であるのが好ましい。

【 0 0 1 2 】

【化 2】



【 0 0 1 3 】

一般式(I)中、Aはメソゲン基を含む有機原子団を表し、 R_1 はアルキル基を表し、 R_2 はアルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 R_3 は重合により炭素-炭素結合又は炭素-酸素結合を形成しうる置換基を表し、 $m1$ は0～2の整数を表し、 $n1$ は1～10の整数を表し、 $n2$ は1～5の整数を表す。3- $m1$ 又は $m1$ が2以上のとき R_1 又は R_2 はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $n2$ が2以上のとき R_3 は同一でも異なってもよい。

【 0 0 1 4 】

一般式(I)中、 R_3 は好ましくはアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エチニル基及びオキシラン基からなる群から選ばれる置換基であり、 $m1$ は

好ましくは 0 であり、 n_1 は好ましくは 1 ～ 3 の整数であり、 n_2 は好ましくは 1 ～ 3 の整数である。A は炭素数 5 以上のアルキル基又はアルキレン基を含むのが好ましい。

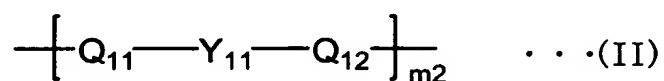
【 0 0 1 5 】

一般式 (I) で表される化合物を前駆体とし、前駆体のゾル－ゲル反応と炭素－炭素結合又は炭素－酸素結合を形成しうる置換基の重合反応により得られる有機－無機ハイブリッド材料は偏光顕微鏡により光学異方性が観察される。このことから有機成分が膜面方向に並んでいること、従って形成された無機ネットワークは膜を横断する方向に形成されていることがわかる。

【 0 0 1 6 】

上記メソゲン基は下記一般式 (II) で表される化合物であるのが好ましい。

【化 3】



【 0 0 1 7 】

一般式 (II) 中、 Q_{11} 及び Q_{12} は 2 価の連結基又は単結合を表し、 Y_{11} は 2 価の 4、5、6 又は 7 員環の置換基、又はそれらから構成される縮合環の置換基を表し、 m_2 は 1 ～ 3 の整数を表す。

【 0 0 1 8 】

本発明の有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料は、有機－無機ハイブリッド材料中にプロトン伝導性付与剤としてプロトン源が保持されることにより形成される。プロトン源は、リン化合物、有機スルホン酸類及びパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーの少なくとも一種であるのが好ましい。また、かかる有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料は燃料電池の電解質膜として好適である。

【 0 0 1 9 】

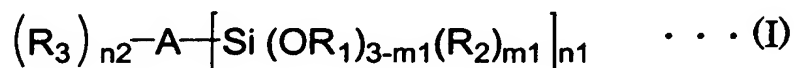
【発明の実施の形態】

[1] 有機ケイ素化合物前駆体

本発明の有機-無機ハイブリッド材料は、アルコキシシリル基、メソゲン基及び重合により炭素-炭素結合又は炭素-酸素結合を形成しうる置換基を有する有機ケイ素化合物を前駆体とし、前駆体を三次元架橋してなる。前駆体は好ましくは下記一般式(I)で表される化合物である。

【0020】

【化4】



【0021】

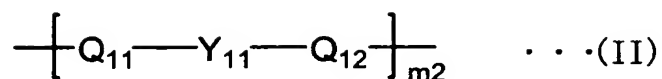
一般式(I)において、 R_1 はアルキル基を表し、 R_2 はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。 R_1 及び R_2 で表されるアルキル基の好ましい例としては、直鎖、分岐鎖又は環状アルキル基(例えば炭素数1~20のアルキル基であり、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-デシル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等)が挙げられ、アリール基の好ましい例としては、炭素数6~20の置換又は無置換のフェニル基、炭素数10~20の置換又は無置換のナフチル基等が挙げられ、ヘテロ環基の好ましい例としては、置換又は無置換のヘテロ6員環(ピリジル基、モルホリノ基等)、置換又は無置換のヘテロ5員環(フリル基、チオフェン基等)等が挙げられる。

【0022】

Aはメソゲン基を含む有機原子団であり、メソゲン基の好ましい例としては、Dietrich Demus 及び Horst Zschkeによる「Flussige Kristalle in Tabellen II」, 1984年, p.7-18に記載されているものが挙げられる。中でも、下記一般式(II)で表されるものが好ましい。

【0023】

【化 5】



【0 0 2 4】

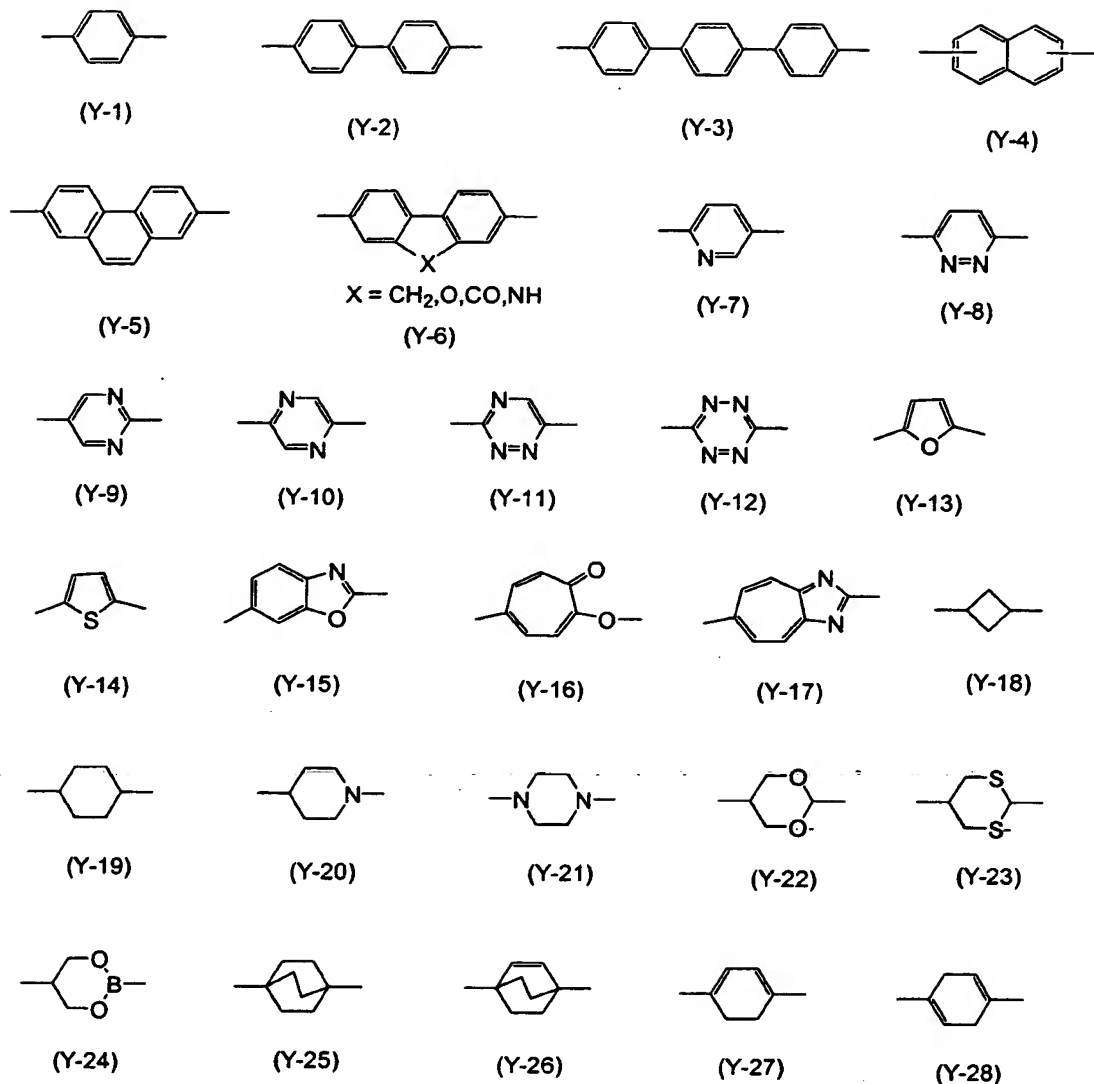
一般式(II)中、 Q_{11} 及び Q_{12} は2価の連結基又は単結合を表す。2価の連結基としては、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_1\sim 3-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ 、 $-(\text{C}\equiv\text{C})_1\sim 3-$ 、これらの組合せ等が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、これらの組合せ等がより好ましい。これらの2価の連結基は水素原子が他の置換基で置換された基であってもよい。 Q_{11} 及び Q_{12} は単結合であるのが特に好ましい。

【0 0 2 5】

Y_{11} は2価の4、5、6又は7員環の置換基、又はそれらから構成される縮合環の置換基を表し、 $m2$ は1～3の整数を表す。 Y_{11} は好ましくは6員環の芳香族基、4～6員環の飽和又は不飽和脂肪族基、5又は6員環の複素環基、又はそれらの縮合環である。 Y_{11} の好ましい具体例としては、以下に示す(Y-1)～(Y-28)で表される置換基、及びこれらの組合せが挙げられる。これらの置換基の中でより好ましくは(Y-1)、(Y-2)、(Y-18)、(Y-19)、(Y-21)及び(Y-22)であり、さらに好ましくは(Y-1)、(Y-2)及び(Y-21)である。

【0 0 2 6】

【化 6】



【 0 0 2 7 】

有機ケイ素化合物は、分子の配向性を高めるために、メソゲン基とともに炭素数 5 以上のアルキル基又はアルキレン基を含むのが好ましい。アルキル基又はアルキレン基の炭素数は 5 ～ 25 が好ましく、6 ～ 18 がより好ましい。アルキル基又はアルキレン基は置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては以下の基が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

1. アルキル基

アルキル基は置換基を有していてもよく、より好ましくは炭素数 1 ～ 24、さら

に好ましくは炭素数 1～10のアルキル基であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、i-プロピル基、i-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシルメチル基、オクチルシクロヘキシル基等である。

【 0 0 2 9 】

2. アリール基

アリール基は置換基を有していても縮環していてもよく、より好ましくは炭素数 6～24のアリール基であり、例えばフェニル基、4-メチルフェニル基、3-シアノフェニル基、2-クロロフェニル基、2-ナフチル基等である。

【 0 0 3 0 】

3. 複素環基

複素環基は置換基を有していても縮環していてもよく、含窒素複素環基のときは環中の窒素が 4 級化していてもよい。より好ましくは炭素数 2～24の複素環基であり、例えば4-ピリジル基、2-ピリジル基、1-オクチルピリジニウム-4-イル基、2-ピリミジル基、2-イミダゾリル基、2-チアゾリル基等である。

【 0 0 3 1 】

4. アルコキシ基

より好ましくは炭素数 1～24のアルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシペンタ（エチルオキシ）基、アクリロイルオキシエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基等である。

【 0 0 3 2 】

5. アシルオキシ基

より好ましくは炭素数 1～24のアシルオキシ基であり、例えばアセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等である。

【 0 0 3 3 】

6. アルコキシカルボニル基

より好ましくは炭素数 2 ～ 24 のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等である。

【 0 0 3 4 】

7. シアノ基
8. フルオロ基
9. アルコキシカルボニル基
10. シアノ基等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

R_3 は炭素－炭素結合又は炭素－酸素結合を新たに生成し、重合体を形成しうる置換基であり、好ましくはアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、エチニル基及びアルキレンオキシド基（エチレンオキシド、トリメチレンオキシド等）からなる群から選ばれる置換基である。中でもアクリロイル基、メタクリロイル基、エチレンオキシド基、及びトリメチレンオキシド基が好ましい。

【 0 0 3 6 】

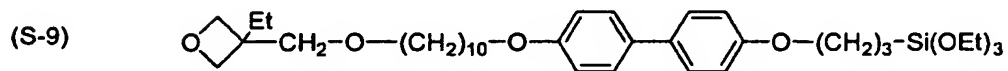
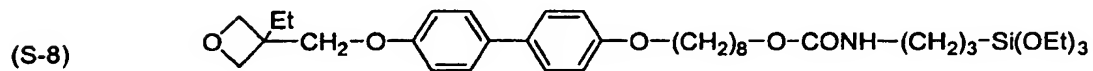
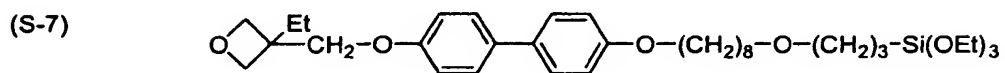
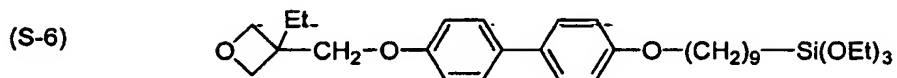
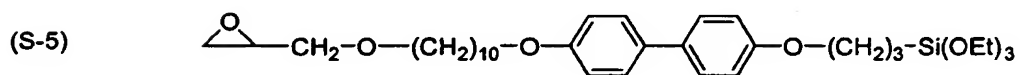
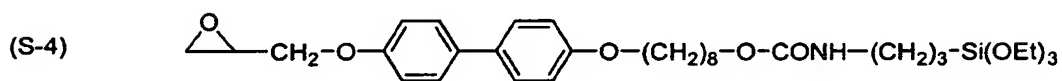
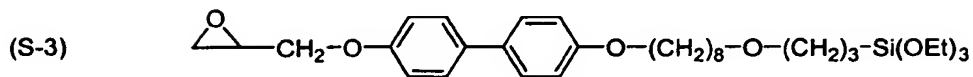
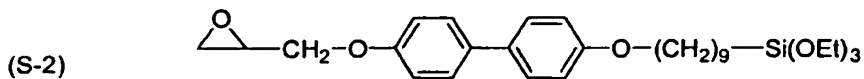
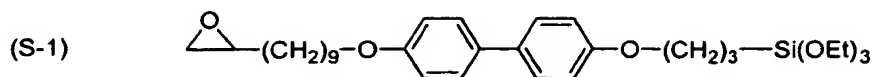
シリル基 ($-\text{Si}(\text{OR}_1)_{3-m1}(\text{R}_2)_{m1}$) は、有機原子団 A を構成するメソゲン基、アルキル基又はアルケニル基に直接結合するか、連結基を介して結合する。連結基は炭素数 1 ～ 15 のアルキレン基であるか、メソゲン基の連結基 Q_{11} 、 Q_{12} との組合せであるのが好ましい。シリル基はアルキレン基に結合しているのが好ましい。

【 0 0 3 7 】

一般式 (I) において、 $m1$ が 0、及び n が 1 ～ 3 の整数であるのが好ましい。以下に有機ケイ素化合物の具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 8 】

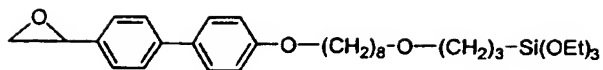
【化 7】



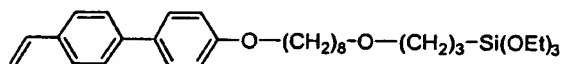
【 0 0 3 9 】

【化 8】

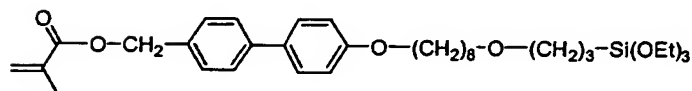
(S-10)



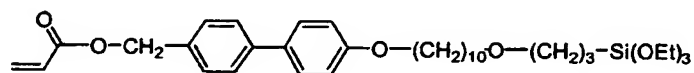
(S-11)



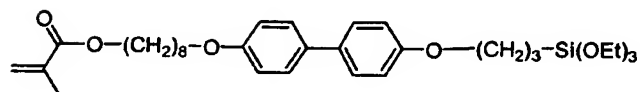
(S-12)



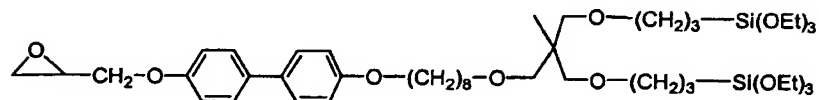
(S-13)



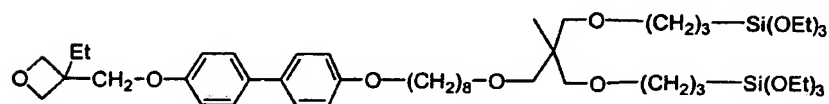
(S-14)



(S-15)

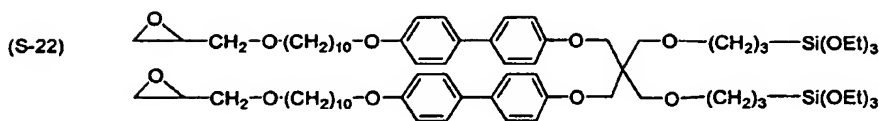
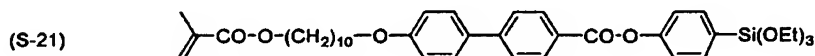
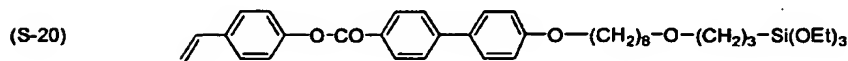
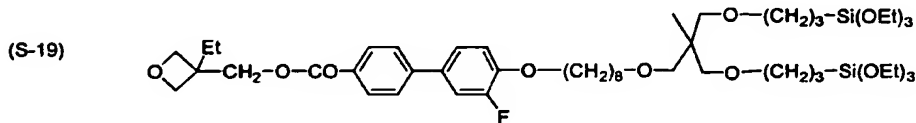
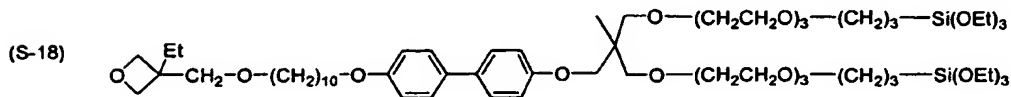
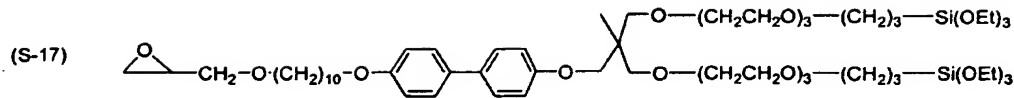


(S-16)



【 0 0 4 0 】

【化 9】



【 0 0 4 1 】

[2] ハイブリッド材料の作製法及び製膜法

本発明では、有機ケイ素化合物を前駆体とし、一般にゾルーゲル法と呼ばれる金属アルコキシドの加水分解、脱水縮合、乾燥、（場合によっては焼成）によって、Si-O-Siのネットワークを形成する。さらに、有機ケイ素化合物前駆体に導入されている重合性基（R₃）の重合により、炭素-炭素結合又は炭素-酸素結合を新たに形成して重合体を得る。

【 0 0 4 2 】

(1) ゾルーゲル法

ゾルーゲル法の例としては、特開2000-272932号公報、特開2000-256007号公報、特開2000-357524号公報、特開2001-93543号公報、「エレクトロキミカ アクタ

(Electrochimica Acta) 」, 1998年, 第43巻, 第10-11号, p.1301、特許第3103888号公報等に記載されている方法を用いることができる。ここでは、典型的な方法を述べる。[1]に記載した有機ケイ素化合物を任意の溶媒に溶解し、その溶液に水と酸を添加することによりアルコキシシリル基の加水分解と縮重合（ゾル-ゲル反応）が進行する。その際、反応混合液（ゾル）の粘度が徐々に増し、溶媒を留去、乾燥すると、固体（ゲル）が得られる。流動性がある段階でゾルを所望の容器に流し込むか、塗布した後、溶媒留去、乾燥すれば板状、膜状等の所望の形状の固体を得ることができる。また、得られた固体を粉碎後、圧縮して板状に成型することも可能である。生成するシリカのネットワークをより緻密にするため、必要に応じ乾燥後さらに加熱することも可能である。

【 0 0 4 3 】

ゾル-ゲル反応に用いる溶媒は、前駆体の有機ケイ素化合物を溶解するものであれば特に制限はないが、好ましくはカーボネート化合物（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等）、複素環化合物（3-メチル-2-オキサゾリジノン、N-メチルピロリドン等）、環状エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフラン等）、鎖状エーテル類（ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等）、多価アルコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等）、ニトリル化合物（アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等）、エステル類（カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等）、非プロトン極性物質（ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、非極性溶媒（トルエン、キシレン等）、塩素系溶媒（メチレンクロリド、エチレンクロリド等）、水等を用いることができる。中でも、エタノール、イソプロパノール等

のアルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類等が特に好ましい。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0044】

乾燥速度を制御する目的で、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジオキサン等の沸点が100℃以上の溶媒を上記溶媒に添加しても良い。全溶媒量は、前駆体化合物1gに対し好ましくは0.1~100gであり、より好ましくは1~10gである。

【0045】

ゾルーゲル反応の酸触媒としては、無機又は有機のプロトン酸が好ましい。無機プロトン酸としては、塩酸、硫酸、リン酸類(H_3PO_4 、 H_3PO_3 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、メタリン酸、ヘキサフルオロリン酸等)、硼酸、硝酸、過塩素酸、テトラフルオロ硼酸、ヘキサフルオロ砒素酸、臭化水素酸、固体酸(タングストリン酸、タングステンペルオキソ錯体等)等が挙げられる。有機プロトン酸としては、リン酸エステル類(例えば炭素数1~30のリン酸エステル類であり、リン酸メチルエステル、リン酸プロピルエステル、リン酸ドデシルエステル、リン酸フェニルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸ジドデシルエステル等)、亜リン酸エステル類(例えば炭素数1~30の亜リン酸エステル類であり、亜リン酸メチルエステル、亜リン酸ドデシルエステル、亜リン酸ジエチルエステル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジドデシルエステル等)、スルホン酸類(例えば炭素数1~15のスルホン酸類であり、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ヘキサフルオロベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ドデシルスルホン酸等)、カルボン酸類(例えば炭素数1~15のカルボン酸類であり、酢酸、トリフルオロ酢酸、安息香酸、置換安息香酸等)、イミド類(ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸、トリフルオロメタンスルホニルトリフルオロアセトアミド等)、ホスホン酸類(例えば炭素数1~30のホスホン酸類であり、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ジフェニルホスホン酸、1,5-ナフタレンビスホスホン酸等)等の低分子化合物、又はナフィオンに代

表されるパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー、側鎖にリン酸基を有するポリ（メタ）アクリレート（特開2001-114834号公報）、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン（特開平6-93111号公報）、スルホン化ポリエーテルスルホン（特開平10-45913号公報）、スルホン化ポリスルホン（特開平9-245818号公報）等の耐熱芳香族高分子のスルホン化物等のプロトン酸部位を有する高分子化合物が挙げられる。これらを2種以上併用することも可能である。固体酸としては、 α -Zr(HPO₄)₂·nH₂O、 γ -Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O、 α -Zrスルホフェニルリン酸塩、 γ -Zrスルホフェニルリン酸塩等の層状化合物、SnO₂·2H₂O、Sb₂O₅·5.4H₂O等の水和酸化物、H₄SiW₁₂O₄₀·nH₂O、H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O等のヘテロポリ酸等が特に好ましい。

【 0 0 4 6 】

上記のプロトン酸はゾルーゲル反応の触媒として作用すると同時に、反応後も生成した固体中に留まる。有機－無機ハイブリッド材料の場合、固体中のプロトン酸を洗い流し、液晶材料等として使用することも可能であるが、有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料の場合、プロトン酸はプロトン伝導性付与剤として機能するため固体中に多く保持されることが望ましい。そのため、プロトン源としてゾルーゲル反応の触媒に用いるプロトン酸以外のプロトン源をさらに添加してもよい。プロトン源としてはシリケートのネットワーク中で化学結合（Si-O-P）を形成するリン化合物（好ましくはリン酸類、リン酸エステル類等）、水への溶解性が低い有機スルホン酸類、溶出しにくいプロトン酸部位を有する高分子化合物、又はシリカに物理的に相互作用し保持される固体酸を用いるのが好ましく、中でもH₃PO₄、H₃P₃O₃、リン酸エステル類、亜リン酸エステル類等のリン化合物、有機スルホン酸類及びパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーを用いるのが特に好ましい。酸の量は、前駆体ケイ素化合物のSiに対し0.1～10モル当量が好ましく、0.5～5モル当量がより好ましい。

【 0 0 4 7 】

ゾルーゲル反応の反応温度は反応速度に関連し、前駆体の反応性と酸の種類及び量に応じて選択することができる。好ましくは－20～150℃であり、より好ましくは0～80℃であり、さらに好ましくは20～60℃である。

【 0 0 4 8 】

(2) 重合性基 (R_3) の重合

重合性基 R_3 が、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、エチニル基等の炭素-炭素不飽和結合である場合、大津隆行・木下雅悦共著「高分子合成の実験法」、化学同人や大津隆行著「講座重合反応論 1 ラジカル重合 (I)」, 化学同人に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合法を用いることができる。ラジカル重合法は、熱重合開始剤を用いる熱重合法と光重合開始剤を用いる光重合法を使用することができる。熱重合開始剤の好ましい例としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等のアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化物系開始剤等が挙げられ、光重合開始剤の好ましい例としては、 α -カルボニル化合物(米国特許2367661号及び同2367670号の各明細書)、アシロインエーテル(米国特許244828号明細書)、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物(米国特許2722512号明細書)、多核キノン化合物(米国特許3046127号及び同2951758号の各明細書)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許35493676号明細書)、アクリジン及びフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報及び米国特許4239850号明細書)及びオキサジアゾール化合物(米国特許4212970号明細書)が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

重合開始剤は、上記(1)のゾルーゲル反応前に反応液に添加しても、反応液を塗布する直前に添加しても良い。重合開始剤の添加量はモノマー総量に対し好ましくは0.01~20質量%であり、より好ましくは0.1~10質量%である。

【 0 0 5 0 】

R_3 がエチレンオキシド基やトリメチレンオキシド基のようなアルキレンオキシド基の場合、重合触媒としてはプロトン酸(上記(2-1)で挙げたもの)やルイス酸(好ましくは三フッ化ホウ素(エーテル錯体を含む)、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等)を用いる。プロトン酸としてゾルーゲル反応のプロトン酸を用いる場合には R_3 の重合用にプロトン酸を特に添加しなくてもよいが、添加する場合には塗布する直前に反応液に添加するのが好ましい。重合は、通常塗布後に加熱又

は光照射することにより膜中で進行する。これにより分子の配向状態が固定され、また膜の強度も向上する。

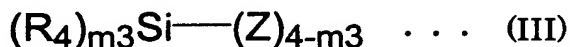
【0051】

(3) 他の金属アルコキシド及びケイ素化合物との併用

材料の膜特性を向上させるため、必要に応じて、他の金属アルコキシドやケイ素化合物を添加しても良い。これらは、例えば架橋剤として機能し、酸を多く保持することができる。また前駆体の有機ケイ素化合物と複合化し、柔軟性と強度を付与することができる。好ましい金属アルコキシドとしては、Al、Ti、Zr等のアルコキシドが挙げられる。好ましいケイ素化合物の例としては、下記一般式(III)で表される有機ケイ素化合物、又はそれらをモノマーとするポリマーが挙げられる。

【0052】

【化10】



【0053】

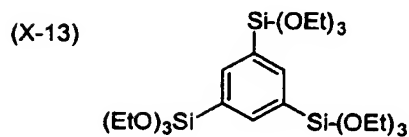
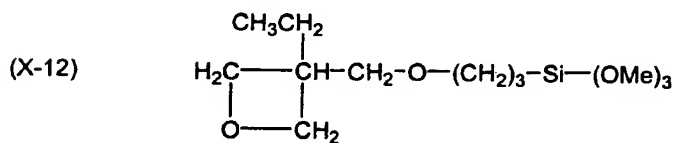
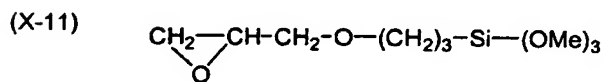
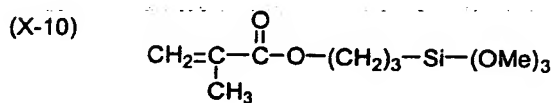
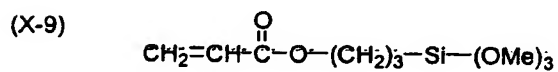
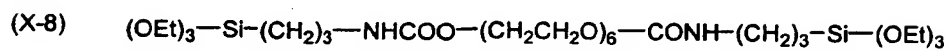
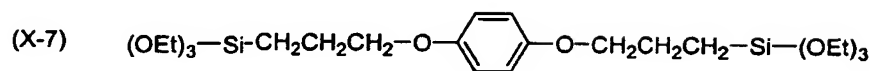
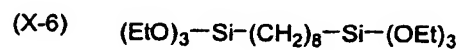
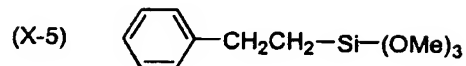
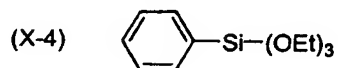
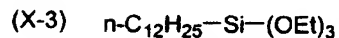
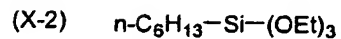
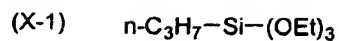
一般式(III)中、 R_4 は置換又は無置換のアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、Zはハロゲン原子(塩素、臭素、ヨウ素等)又は OR_5 を表し、 R_5 は水素原子、アルキル基、アリール基又はシリル基を表し、 m_3 は0～4の整数を表す。 m_3 及び/又は $4-m_3$ が2以上のとき R_4 及びZはそれぞれ同一でも異なっても良い。また、 R_4 又は R_4 の置換基により互いに連結し、多量体を形成していてもよい。

【0054】

一般式(III)の R_4 は一般式(I)の R_2 と同義である。 m_3 は0又は1が好ましく、Zは OR_5 が好ましく、 R_5 はアルキル基が好ましい。 m_3 が0のときの好ましい化合物例としては、テトラメトキシシラン(TMOS)、テトラエトキシシラン(TEOS)等が挙げられ、 m_3 が1のときの好ましい化合物例としては以下の化合物が挙げられる。

【0055】

【化11】



【 0 0 5 6 】

一般式(III)で表される化合物を併用する場合、前駆体の有機ケイ素化合物に対して1～50モル%の範囲で用いるのが好ましく、10～25モル%の範囲で用いるのがより好ましい。

【 0 0 5 7 】

本発明において、ゾルーゲル反応混合物を塗布する際の支持体は特に限定されないが、好ましい例としてはガラス基板、金属基板、高分子フィルム、反射板等を挙げることができる。高分子フィルムとしては、TAC（トリアセチルセルローズ）等のセルロース系高分子フィルム、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PEN（ポリエチレンナフタレート）等のエステル系高分子フィルム、PTFE（ポリトリフルオロエチレン）等のフッ素系高分子等が挙げられる。塗布方式は公知の方法でよく、例えばカーテンコーティング法、押し出しコーティング法、ロールコーティング法、スピンコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法、スライドコーティング法、印刷コーティング法等を用いることができる。

【 0 0 5 8 】

細孔を有する基材上にゾルーゲル反応液を塗布して膜を形成してもよいし、基材をゾルーゲル反応液に浸漬し、細孔内にプロトン伝導材料を満して膜を形成してもよい。細孔を有する基材の好ましい例としては、多孔性ポリプロピレン、多孔性ポリテトラフルオロエチレン、多孔性架橋型耐熱性ポリエチレン、多孔性ポリイミド膜等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

有機ケイ素化合物前駆体を用いたゾルーゲル反応は、ゾルーゲル反応液を塗布した後、有機ケイ素化合物の有機部位が配向しながら進行する。ゾルーゲル組成物の配向を促進させるために様々な手法を採用することができる。例えば、前述の支持体等に事前に配向処理を施すことができる。配向処理としては一般的な種々の方法を採用できるが、好ましくは各種ポリイミド系配向膜、ポリビニルアルコール系配向膜等の液晶配向層を支持体等の上に設け、ラビング等の配向処理行う方法、支持体上のゾルーゲル組成物に磁場や電場等を印加する方法、加熱する方法等を用いることができる。

【 0 0 6 0 】

有機－無機ハイブリッド材料の配向状態は、偏光顕微鏡で光学異方性を観察することにより確認することができる。通常、液晶分野において液晶相と認識され

る相を示す配向状態であれば特に制限はないが、ネマチック相、スメクチックA相、スメクチックC相及びコレステリック相が好ましく、特に室温でスメクチックA相を示すことが好ましい。

【0061】

支持体より剥離して得られた有機-無機ハイブリッド型プロトン伝導膜の厚さは、10～500 μm が好ましく、25～100 μm が特に好ましい。

【0062】

本発明では、膜の特性（例えば、機械的強度、イオン伝導性等）を改良するため無機微粒子（無機フィラー）を添加してもよい。無機微粒子は、シリカ（酸化ケイ素）、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン等の無機酸化物が好ましく、二種以上を混合して用いてもよい。無機微粒子の粒子サイズは、一次粒子の平均径が好ましくは500 nm以下、より好ましくは200 nm以下、特に好ましくは、2～200 nmである。無機微粒子は、結晶であっても非晶質であってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0063】

無機微粒子として、ジメチルシリコーンオイル、シランカップリング剤等で表面処理したものをを用いてもよい。例えばシリカの場合、粉末状の二酸化ケイ素を主成分とするアモルファスシリカ表面をメチル基、オクチルシリル基又はトリメチルシリル基で処理した疎水化アモルファスシリカ等を用いることができる。

【0064】

[3] 燃料電池

本発明の有機-無機ハイブリッド型プロトン伝導膜を用いた燃料電池について説明する。図1は燃料電池で使用する触媒電極接合体（以下「MEA」と呼ぶ）10を示す。MEA10はプロトン伝導膜11と、それを挟んで対向するカソード側電極12及びアノード側電極13を有する。

【0065】

カソード側電極12とアノード側電極13は、多孔質導電材料（例えばカーボンペーパー）12a、13aと触媒層12b、13bからなる。触媒層は、白金粒子等の触媒金属を担持したカーボン粒子（例えばケッチェンブラック、アセチレンブラック、カ

ーボンナノチューブ等)をプロトン伝導材料(例えばナフィオン等)に分散させた分散物からなる。触媒層12b、13bをプロトン伝導膜11に密着させるために、多孔質導電材料12a、13aに触媒層12b、13bを塗設したものをプロトン伝導膜11にホットプレス法(好ましくは120～130℃、2～100 kg/cm²)で圧着するか、適当な支持体に触媒層12b、13bを塗設したものをプロトン伝導膜11に転写しながら圧着した後、多孔質導電材料12a、13aで挟み込む方法を一般に用いる。

【0066】

図2は燃料電池単セルの一例を示す。燃料電池はMEA10と、MEA10を挟持する一対のセパレータ21、22と、セパレータ21、22に取り付けられたステンレスネットからなる集電体17及びパッキン14とを有する。カソード極側のセパレータ21にはカソード極側開口部15が設けられ、アノード極側のセパレータ22にはアノード極側開口部16が設けられている。カソード極側開口部15からは、水素、アルコール類(メタノール等)等のガス燃料又はアルコール水溶液等の液体燃料が供給され、アノード極側開口部16からは、酸素ガス、空気等の酸化剤ガスが供給される。

【0067】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0068】

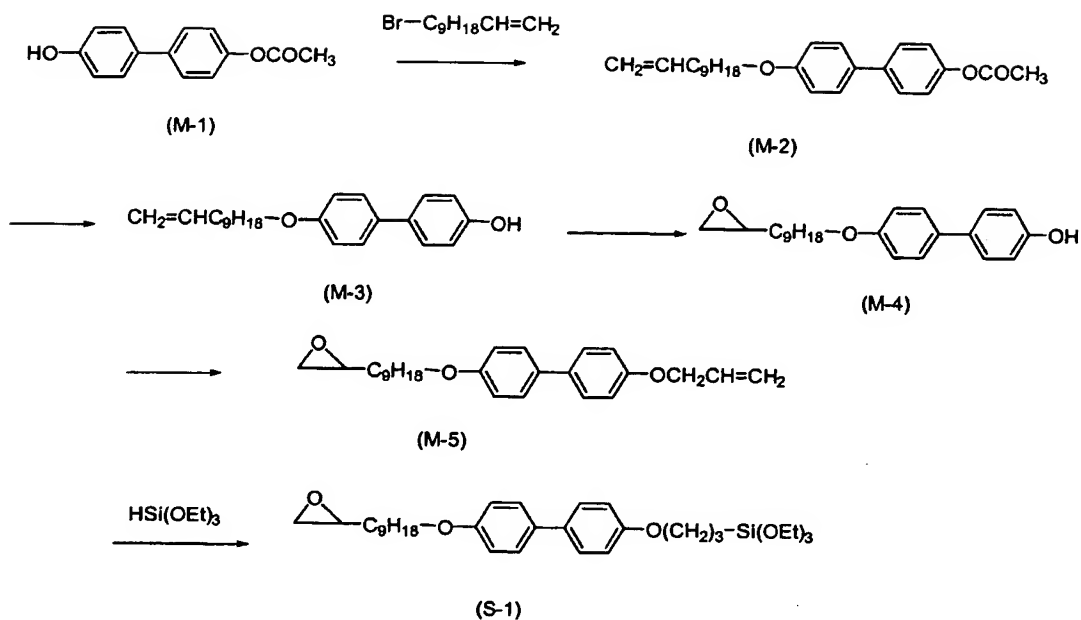
合成例1

(S-1)の合成

下記合成経路により前駆体(S-1)を合成した。

【0069】

【化12】



【0070】

(1) 中間体(M-3)の合成

4,4'-ジヒドロキシ-ビフェニルモノアセチル体 (M-1) (45.6 g、200 mmol) をDMF1000 mlに溶解し、炭酸カリウム20 gを添加し、そこに、11-ブromo-1-ウンデセン (47.2 g、200 mmol) を滴下した。反応液を80℃で5時間加熱し、室温まで冷却した後、水に注ぎ、析出した結晶をろ集した。粗結晶を加熱したメタノールで洗浄、乾燥後、72 gの(M-2)を得た。(M-2) (50.8 g、133.5 mmol) をメタノール100 mlに分散し、水酸化カリウム水溶液 (KOH12 g/水10 ml) を加え、40℃で1時間、80℃で20分間加熱した後、反応液を水に注ぎ、析出した結晶をろ過し、加熱したメタノールで洗浄、乾燥後、44 gの(M-3)を得た。

【0071】

(2) 中間体(M-5)の合成

(M-3) (20.3 g、60 mmol) を塩化メチレン400 mlに溶解し、0.5 Mの炭酸水素ナトリウム水溶液120 mlを添加し、攪拌しながら、m-クロロ過安息香酸(純度69%、16.5 g、66 mmol)を10分間で添加した。7時間攪拌した後、反応液に水と少量の亜硫酸水素ナトリウムを加え、水洗し、塩化メチレンを留去して粗結晶を得た。粗結晶を加熱したアセトニトリルで洗浄し、12 gの(M-4)を得た。次に、(M-4)

(11 g, 31 mmol) をジメチルホルムアミド 50 ml に溶解し、10 g の炭酸カリウムを加え、攪拌しながら、ヨウ化アリル (5.2 g, 31 mmol) を滴下した。室温で 2 時間攪拌した後、50℃ で 1 時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、析出した結晶をメタノールで再結晶し、12.1 g の (M-5) を得た。

【 0 0 7 2 】

(3) (S-1) の合成

(M-5) (5 g, 12.7 mmol) とトリエトキシシラン (3.13 g, 19.05 mmol) をトルエン 50 ml、イソプロパノール 5 ml に溶解し、80℃、窒素気流下で塩化白金酸 10 mg を添加した。反応液を 80～90℃ に保ち 1 時間反応させた後、溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトフィーにより精製し、3.2 g の (S-1) を得た。

【 0 0 7 3 】

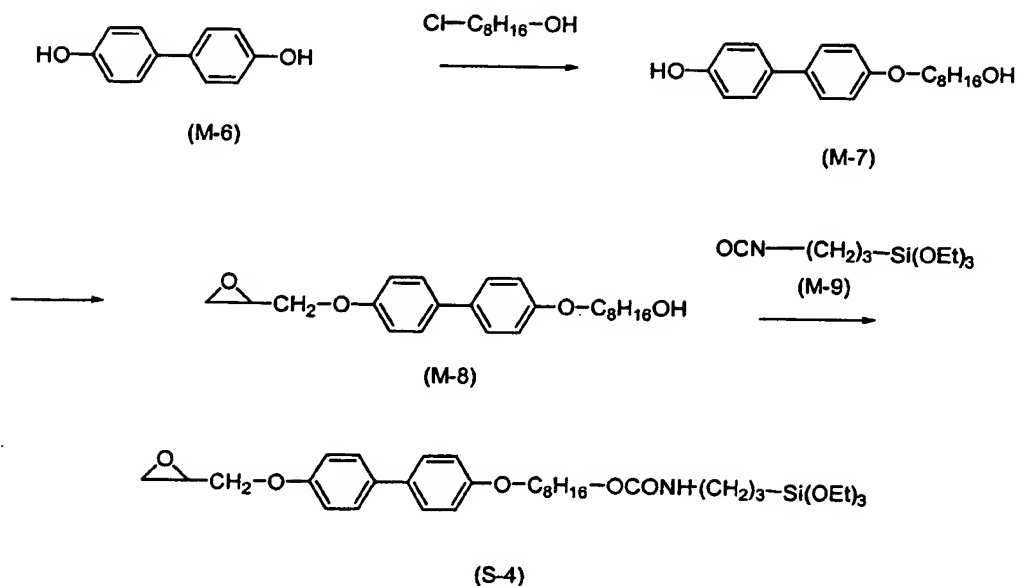
合成例 2

(S-4) の合成

下記合成経路により前駆体 (S-4) を合成した。

【 0 0 7 4 】

【化13】



【 0 0 7 5 】

(1) 中間体 (M-8) の合成

4,4'-ジヒドロキシビフェニル(M-6) (76.2 g、410 mmol) をジメチルアセトアミド400 mlに溶解し、炭酸カリウム (42.2 g) とヨウ化カリウム(24.1 g)を加えたところに、8-クロロオクタノール (47.2 g、287 mmol) を添加した。反応液を110℃で5時間攪拌し、室温に戻した後、反応液を水に注ぎ、析出した結晶をろ過した。得られた粗結晶をアセトニトリルで再結晶し、63.8 gの(M-7)を得た。得られた(M-7) (10 g、31.8 mmol) をジメチルアセトアミド40 mlに溶解し、炭酸カリウム (3.3 g) を添加し、50℃で攪拌しながら、エピクロロヒドリン(3.24 g、35 mmol)を滴下した。80℃で3時間、反応させた後、反応混合物を水に注ぎ、得られた粗結晶をアセトニトリルで2回再結晶し、8.2 gの(M-8)を得た。

【 0 0 7 6 】

(2) (S-4)の合成

(M-8) (10 g、27 mmol)とイソシアン酸-3-(トリエトキシシリル)プロピル(M-9) (6.7 g、27 mmol)を酢酸エチルに溶解し、ジラウリン酸ジブチルスズ (IV) (10 mg)を添加し、4時間加熱還流した。反応混合物を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトフィーにより精製し、6.4 gの白色固体(S-4)を得た。

【 0 0 7 7 】

実施例 1

(1) プロトン伝導膜(E-1)の作製

前駆体として(S-1) 500 mgをエタノール5 mlに溶解し、25℃で1%塩酸水0.4 mlを添加した。25℃で20分間攪拌した後、リン酸エタノール溶液 (リン酸 (H_3PO_4 、85 mg) / エタノール 3 ml) を滴下した。反応液をテフロンシャーレ上に流し、室温で2時間送風乾燥後、50℃で2時間加熱し、さらに120℃で3時間加熱した。その後テフロンシャーレから剥がし、厚さ111 μm の白色シート状固体 (E-1) を得た。偏光顕微鏡で観察したところ、スメクチックA相を示すテクスチャーが観察された。

【 0 0 7 8 】

(2) プロトン伝導膜(E-2)の作製

前駆体として(S-1) 500 mg及びテトラエトキシシラン (TEOS、185 mg)をエタノール5 mlに溶解し、25℃で1%塩酸水0.4 mlを添加した。25℃で20分間攪拌し

た後、リン酸エタノール溶液（リン酸（ H_3PO_4 、174 mg）／エタノール 3 ml）を滴下した。反応液をテフロンシャーレ上に流し込み、室温で 2 時間静置後、50℃で 2 時間加熱し、さらに 120℃で 6 時間加熱した。その後テフロンシャーレから剥がし、厚さ 124 μm の白色シート状固体 (E-2) を得た。偏光顕微鏡で観察したところ、スメクチック A 相を示すテクスチャーが観察された。

【 0 0 7 9 】

(3) プロトン伝導膜 (E-3) の作製

TEOS 185 mg を (X-11) 250 mg に代えた以外 (2) と同様にして、厚さ 124 μm の白色シート状固体 (E-3) を得た。偏光顕微鏡で観察したところ、スメクチック A 相を示すテクスチャーが観察された。

【 0 0 8 0 】

(4) プロトン伝導膜 (E-4) の作製

(S-1) 500 mg を (S-4) 500 mg に代えた以外 (1) と同様にして、厚さ 108 μm の白色シート状固体 (E-4) を得た。偏光顕微鏡で観察したところ、スメクチック A 相を示すテクスチャーが観察された。

【 0 0 8 1 】

(5) プロトン伝導膜 (E-5) の作製

(S-1) 500 mg を (S-4) 500 mg に代えた以外 (2) と同様にして、厚さ 126 μm の白色シート状固体 (E-5) を得た。偏光顕微鏡で観察したところ、スメクチック A 相を示すテクスチャーが観察された。

【 0 0 8 2 】

(6) プロトン伝導膜 (E-6) の作製

(S-1) 500 mg を (S-4) 500 mg に代えた以外 (3) と同様にして、厚さ 133 μm の白色シート状固体 (E-6) を得た。偏光顕微鏡で観察したところ、スメクチック A 相を示すテクスチャーが観察された。

【 0 0 8 3 】

比較例 1

プロトン伝導膜 (R-1) の作製

前駆体として (X-11) 800 mg と TEOS 200 mg をエタノールに溶解し、25℃で 2 %

塩酸水50 μ lを添加し、20分間攪拌した。この溶液にリン酸イソプロパノール溶液（リン酸（H₃PO₄、500 mg）／イソプロパノール1 ml）を添加し、25℃で30分間攪拌した後、テフロンシート上にアプリケーターを用いて塗布した。室温で2時間静置後、50℃で2時間加熱し、さらに80℃で3時間加熱した。その後、テフロンシートから剥がし、厚さ85 μ mの透明シート状固体(R-1)を得た。

【0084】

実施例 2

実施例 1 で得られた本発明のプロトン伝導体(E-1)～(E-6)と比較サンプル(R-1)及びナフィオン117（デュポン社製）を直径13 mmの円形に打ち抜き、2枚のステンレス板で挟み、交流インピーダンス法により25℃、相対湿度60%のときのイオン伝導度を測定した。結果を表 1 に示す。

【0085】

【表 1】

プロトン伝導膜	前駆体	イオン伝導度×10 ⁻³ S/cm	備考
(E-1)	(S-1)	0.94	本発明
(E-2)	(S-1)／TEOS	0.98	本発明
(E-3)	(S-1)／(X-11)	1.05	本発明
(E-4)	(S-4)	0.93	本発明
(E-5)	(S-4)／TEOS	0.95	本発明
(E-6)	(S-4)／(X-11)	1.01	本発明
(R-1)	(X-11)／TEOS	0.074	比較例
ナフィオン 117	—	6.20	比較例

【0086】

本発明のプロトン伝導膜は、ナフィオン117には及ばないものの、液晶性を示さない比較例のハイブリッド膜（R-1）に比べ、高いイオン伝導度を示すことがわかる。

【0087】

実施例 3

(1) 触媒膜の作製

白金担持カーボン（VulcanXC72に白金50wt%を担持）2gとナフィオン溶液（5%アルコール水溶液）15gを混合し、超音波分散器で30分間分散させた。分散物の平均粒子径は約500 nmであった。得られた分散物をカーボンペーパー（厚さ350 μm ）上に塗設し、乾燥した後、直径9 mmの円形に打ち抜いた。

【0088】

(2) MEAの作製

実施例1及び比較例1で作製したプロトン伝導膜（（E-1）、（E-3）、（E-6）及び（R-1））及びナフィオン117の両面に、(1)で得られた触媒膜を塗布面がプロトン伝導膜に接するように貼り合わせ、120℃、50 kg/cm²でホットプレスし、MEA-1～MEA-5を作製した。

【0089】

(3) 燃料電池特性

(2)で得られたMEAを図2に示す燃料電池にセットし、カソード側開口部15に50質量%のメタノール水溶液を注入した。この時アノード側開口部16は大気と接するようにした。カソード電極とアノード電極間に、ガルバノスタットで5 mA/cm²の定電流を通電し、この時のセル電圧を測定した。結果を表2に示す。

【0090】

【表2】

プロトン 伝導膜	MEA	電池 C	端子電圧 (V) 経時変化			備考
			初期	0.5 時間後	1 時間後	
(E-1)	1	1	0.62	0.58	0.56	本発明
(E-3)	2	2	0.60	0.60	0.57	本発明
(E-6)	3	3	0.61	0.59	0.59	本発明
(R-1)	4	4	0.48	0.47	0.45	比較例
ナフィオン 117	5	5	0.61	0.44	0.42	比較例

【0091】

ナフィオン膜を用いたMEA-5により作製した電池C-5の初期電圧は高いものの、経時的に電圧が低下した。この経時的な電圧低下は、カソード電極側供給された燃料のメタノールが、ナフィオン膜を通過してアノード電極側に漏れる、いわゆるメタノールクロスオーバー現象による。それに対し、有機－無機ハイブリッド膜を用いたMEA-1～4により作製した電池C-1～4は電圧が安定している。特に、本発明のMEA-1～3により作製した電池C-1～3ではより高い電圧を維持できることがわかった。

【 0 0 9 2 】

【発明の効果】

以上より、アルコキシシリル基、メソゲン基及び重合により炭素－炭素結合又は炭素－酸素結合を形成しうる置換基を有する有機ケイ素化合物を前駆体とし、ゾル－ゲル反応と置換基の重合反応により得られる本発明の有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料は、室温でのイオン伝導度が高く、メタノールクロスオーバーが低減することができる。そのため、直接メタノール型燃料電池に用いた場合には、従来のプロトン伝導膜より高い出力を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の有機－無機ハイブリッド型プロトン伝導材料を用いた触媒電極接合膜を示す断面図である。

【図 2】 本発明の燃料電池の構造の一例を示す分解断面図である。

【符号の説明】

- 10・・・触媒電極接合膜（MEA）
- 11・・・プロトン伝導膜
- 12・・・カソード電極
 - 12 a・・・カソード極多孔質導電シート
 - 12 b・・・カソード極触媒層
- 13・・・アノード電極
 - 13 a・・・アノード極多孔質導電シート
 - 13 b・・・アノード極触媒層
- 14・・・パッキン

15 . . . カソード極側開口部

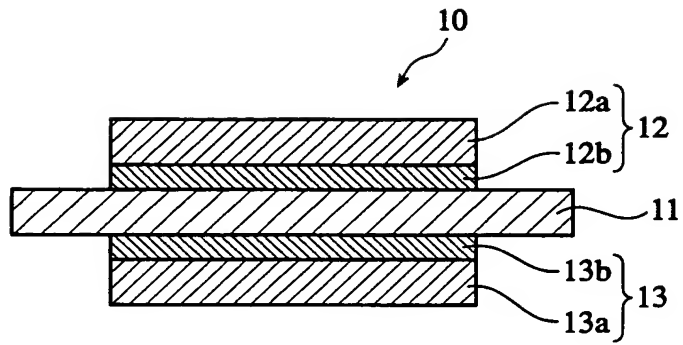
16 . . . アノード極側開口部

17 . . . 集電体

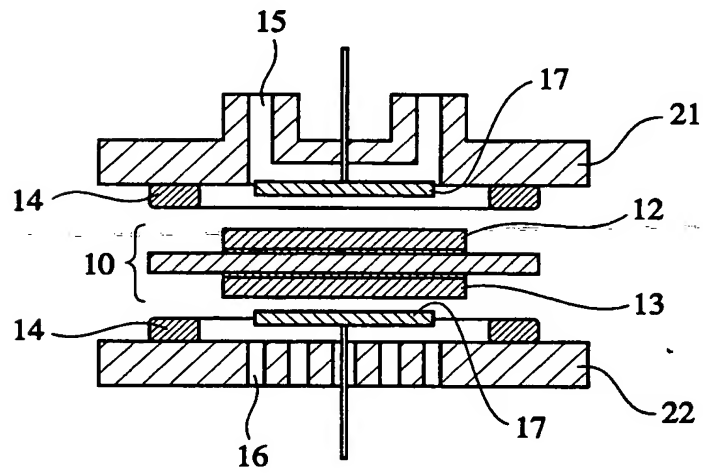
21, 22 . . . セパレータ

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン伝導度が高く、メタノールクロスオーバーが小さいプロトン伝導膜、及びこのプロトン伝導膜を用いた高出力の燃料電池を提供する。

【解決手段】 本発明の有機-無機ハイブリッド材料は、アルコキシシリル基、メソゲン基及び重合により炭素-炭素結合又は炭素-酸素結合を形成しうる置換基を有する有機ケイ素化合物を前駆体とし、前記前駆体を三次元架橋してなることを特徴とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フイルム株式会社